

51

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

D 21 H 3/80

DT 27 15 864 A 1

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 27 15 864

Aktenzeichen: P 27 15 864.1  
Anmeldetag: 9. 4. 77  
Offenlegungstag: 27. 10. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

14. 4. 76 Großbritannien 15196-76

54

Bezeichnung: Verfahren zum optischen Aufhellen von Papier

71

Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

74

Vertreter: Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Türk, D., Dr.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder: Fearnley, Charles, Dr., Romiley, Cheshire;  
Davenport, Leonard Thomas, Whitefield, Manchester;  
Mitcham, George Edward, Timperley, Altrincham, Cheshire;  
Kay, Brunhilde, Alkrington, Middleton, Lancashire (Großbritannien)

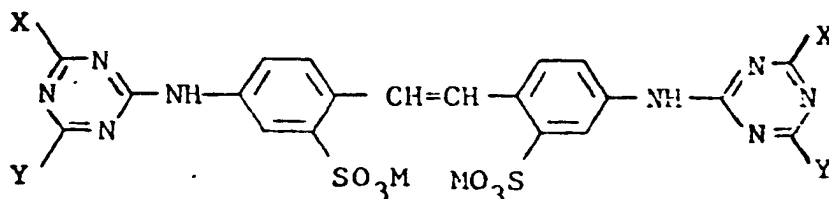
BEST AVAILABLE COPY

DT 27 15 864 A 1

2715864

Patentansprüche

1. Verfahren zum optischen Aufhellen von Papier, dadurch gekennzeichnet, dass man die Papiermasse mit einer Aufschlämmung, welche 15 bis 50 Gew.-%, berechnet auf das Totalgewicht der Aufschlämmung, einer Verbindung der Formel



worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz und  
X und Y unabhängig voneinander mono- oder disubstituiertes  
Amino, Alkoxy oder Morpholino und Y auch Chlor  
bedeuten, wobei nicht alle in der Molekül vorkommenden M-Grup-  
pen Wasserstoff sein dürfen oder mit Mischungen solcher Ver-  
bindungen behandelt, wobei die Aufschlämmung eine Viskosität  
zwischen 1000 und 11'000, vorzugsweise 2000 und 6000 Centipoise  
bei 6 Umdrehungen pro Minute und zwischen 150 und 2000, vor-  
zugsweise 500 und 1500 Centipoise bei 60 Umdrehungen pro Minu-  
te und 25°C aufweist, enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aufschlämmung verwendet, welche 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Totalgewicht der Aufschlämmung eines Dispergiermittels enthält.

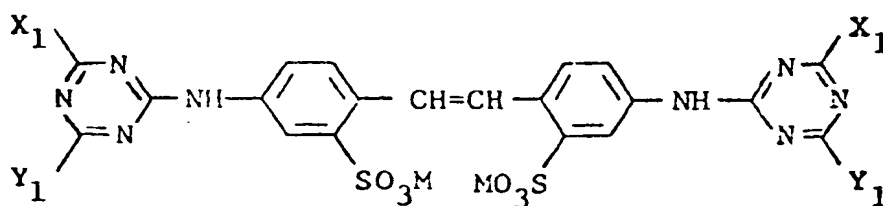
709843/0834

ORIGINAL INSPECTED

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aufschlammung verwendet, welche 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Totalgewicht des feuchten Filterkuchens des optischen Aufhellers, eines Geliermittels enthält.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aufschlammung verwendet, welche gesamthaft 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Totalgewicht der Aufschlammung, eines Elektrolyten enthält.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlammung eine Verbindung der Formel



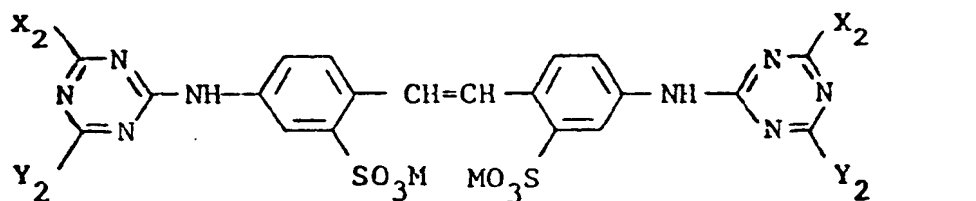
worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz und  $X_1$  und  $Y_1$  unabhängig voneinander einen mono- oder Dihydroxyalkylaminorest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, einen N-Alkyl-hydroxyalkylaminorest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, einen unsubstituierten Anilinorest, einen Anilinorest substituiert durch einen oder zwei  $-SO_3M$  Gruppen, worin M die oben angegebene Bedeutung hat, einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Morpholinorest und  $Y_1$  auch Chlor

bedeuten, wobei nicht alle M-Gruppen in der Moleküle Wasserstoff sein dürfen sowie Mischungen solcher Verbindungen, enthält.

709843/0834

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlammung eine Verbindung der Formel

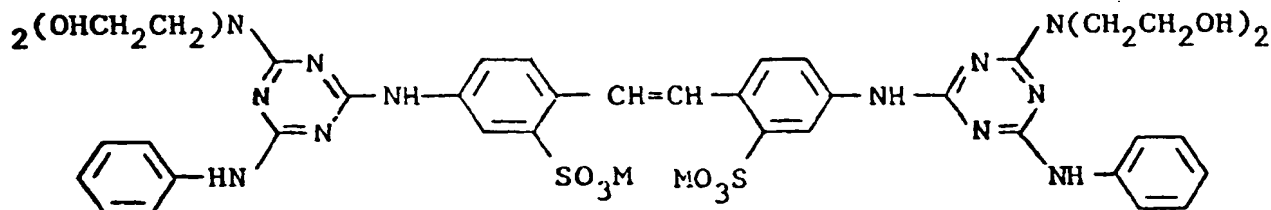


worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz,  
 $X_2$  einen Anilinoest, p- oder m-Sulfanilino, Anilino-  
 2,5-disulfonsäure oder N-Methyläthanolamino und  
 $Y_2$  einen Diäthanolamino-, Diäthylamino- oder Methoxyrest  
 oder Chlor

bedeuten, wobei nicht alle Sulfonsäuregruppen in der Molekül  
 in freier Form vorliegen dürfen sowie Mischungen solcher Ver-  
 bindungen, enthält.

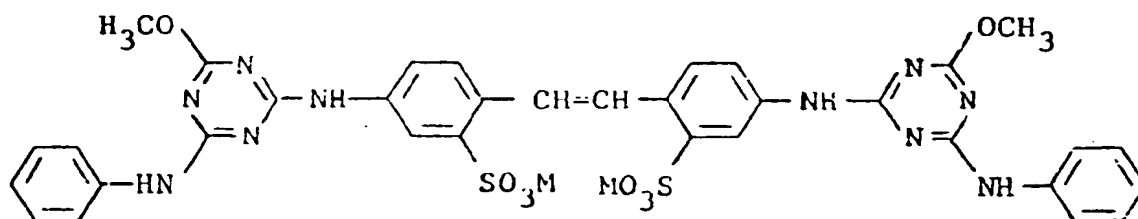
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlammung eine Verbindung der Formel



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz bedeu-  
 tet, wobei nicht beide M Wasserstoff sein dürfen, enthält.

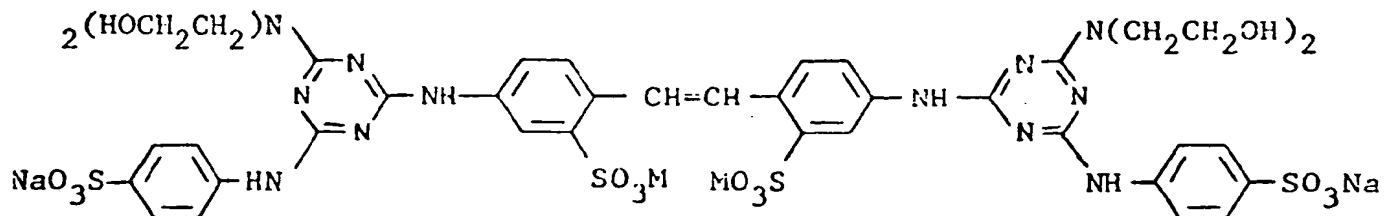
2715864

8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aufschlämmung verwendet, welche eine Verbindung der Formel



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz bedeutet, wobei nicht beide M Wasserstoff sein dürfen, enthält.

9. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aufschlämmung verwendet, welche eine Verbindung der Formel

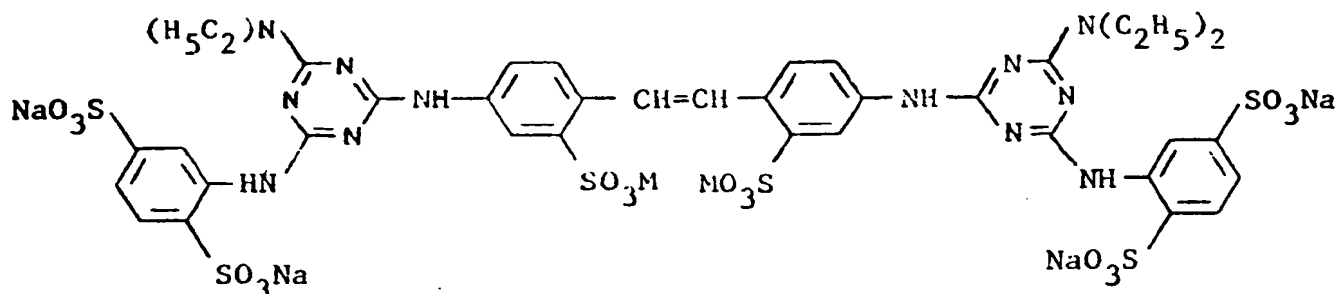


worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz bedeutet, enthält.

10. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aufschlämmung verwendet, welche eine Verbindung der Formel

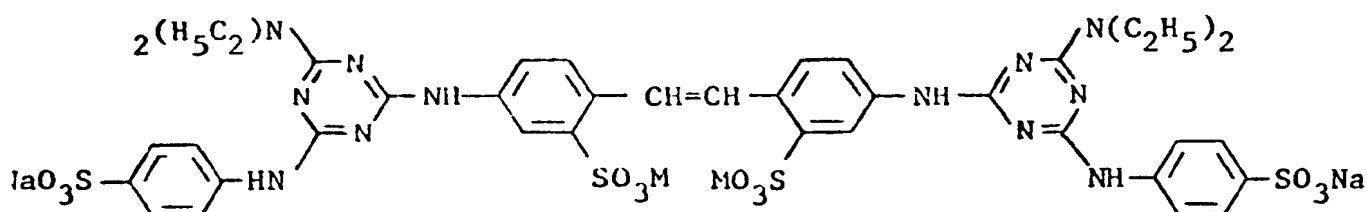
709843/0834

2715864



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz bedeutet, enthält.

11. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aufschlammung verwendet, welche eine Verbindung der Formel



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz bedeutet, enthält.

12. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlammung durch Massefärbung, Oberflächenstrich oder nach dem Leimpresse-Verfahren appliziert wird.

709843/0834

2715864

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlammung bei einem pH-Wert von 4,3 bis 9,0 appliziert wird.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,01 bis 2 Gew.-% Aufschlammung, bezogen auf das Gewicht des Papiers verwendet.

709843/0834

Case 1-10438/MA 1657/-

DEUTSCHLAND

2715864

Verfahren zum optischen Aufhellen von Papier

=====

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren  
zum optischen Aufhellen von Papier mittels Aufschlämmungen  
optischer Aufheller.

709843/0834



Optische Aufheller des Triazinylstilbentyps werden oft in Form von trockenen Pulvern verwendet, welche durch Trocknung und Mahlung der nassen Presskuchen hergestellt werden. Aufgrund der Schwierigkeiten beim Handhaben des trockenen Pulvers und wegen der Staubgefahr wäre es vorteilhaft, den Aufheller in Form einer wässrigen Aufschlämmung zu verwenden. Um die sich mit den Pulvern ergebenden Problemen zu vermeiden, wurde Papier mit flüssigen Produkten aufgehellt, wobei grosse Mengen an organischen Lösungsmitteln verwendet werden mussten, die aber ökologische Probleme verursachten. Bei der Verwendung von Aufschlämmungen von optischen Aufhellern erübrigen sich solche organische Lösungsmittel, sodass die ökologischen Schwierigkeiten entfallen. Die Eliminierung der Trocknung der Pulvern und die Nichtverwendung kostspieliger Lösungsmittel bringt ausserdem einen grossen ökonomischen Vorteil mit sich.

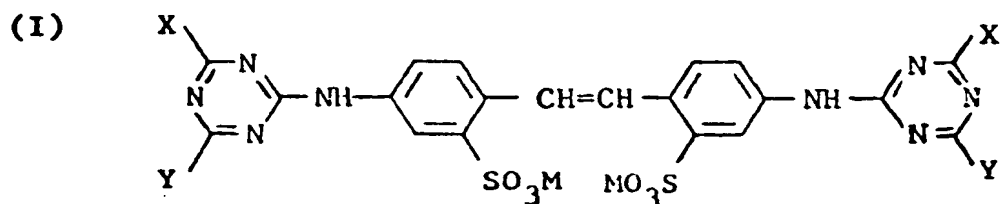
Ausschlämmungen sind zusätzlich hygienischer und sicherer in der Handhabung als pulverförmige Produkte und sind vorteilhafter sei es wirtschaftlich als auch ökologisch als Flüssig-Formulierungen.

Aus der britischen Patentschrift Nr. 1 337 583 ist die Verwendung von Aufschlämmungen von 4,4'-Bis-s-triazinylaminostilben-2,2'-disulfonsäuren zur Herstellung von sprühgetrockneten Waschmitteln mit erhöhten Kaltwascheffekten bekannt.

Es wurde nun Überraschenderweise gefunden, dass Papier unter Eliminierung der nachteiligen Aspekten der trockenen Pulvern sowie der flüssigen Produkte auch optisch aufgehellt werden kann, wenn man Aufschlämmungen von 4,4'-Bis-s-triazinylaminostilben-2,2'-disulfonsäuren verwendet.

709843/0834

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zum optischen Aufhellen von Papier, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Papiermasse mit einer Aufschlämmung enthaltend von 15 bis 50 Gewichtsprozent, berechnet auf das Totalgewicht der Aufschlämmung, einer Verbindung der Formel



worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder ein Aminsatz und

X und Y unabhängig voneinander mono- oder disubstituiertes Amino, Alkoxy oder Morpholino und Y auch Chlor

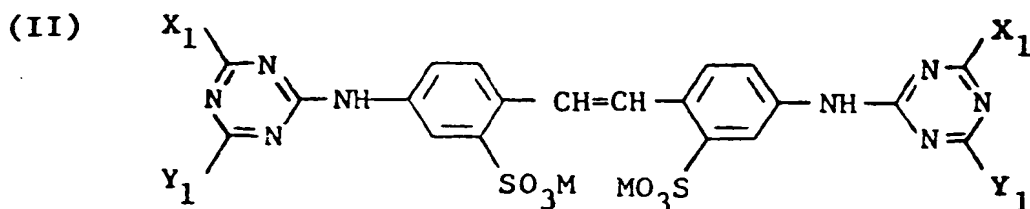
bedeuten, wobei nicht alle in der Molekül vorkommenden M-Gruppen Wasserstoff sein dürfen, oder mit Mischungen solcher Verbindungen behandelt wird, wobei die Aufschlämmung eine Viskosität zwischen 1000 und 11'000, vorzugsweise 2000 und 6000 Centipoise bei 6 Umdrehungen pro Minute und zwischen 150 und 2000, vorzugsweise 500 und 1500 Centipoise bei 60 Umdrehungen pro Minute und 25°C aufweist.

Die Viskosität wurde mit einem Brookfield Viskosimeter Modell LV, Spindle Nr. 2 gemessen.

Mit den oben definierten Viskositätsparametern wird eine stabile Aufschlämmung erhalten.

Im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahren sind von Interesse Verbindungen der Formel

709843/0834

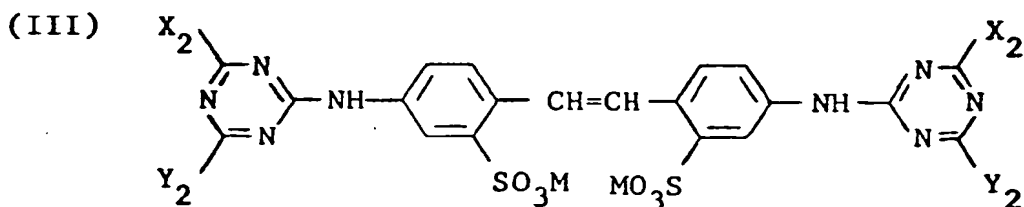


worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz und  
 $X_1$  und  $Y_1$  unabhängig voneinander einen mono- oder Dihydroxy-  
 alkylaminorest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im  
 Alkylrest, einen N-Alkyl-hydroxyalkylaminorest mit  
 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, einen unsub-  
 stituierten Anilinorest, einen Anilinorest substitu-  
 iert durch einen oder zwei  $-SO_3M$  Gruppen, worin M  
 die oben angegebene Bedeutung hat, einen Alkoxyrest  
 mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Morpholino-  
 rest und  $Y_1$  auch Chlor

bedeuten, wobei nicht alle M-Gruppen in der Moleküle Wasser-  
 stoff sein dürfen, sowie Mischungen solcher Verbindungen.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel



worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Aminsatz,  
 $X_2$  einen Anilinorest, p- oder m-Sulfanilino, Anilino-  
 2,5-disulfonsäure oder N-Methyläthanolamino und  
 $Y_2$  einen Diäthanolamino-, Diäthylamino- oder Methoxy-  
 rest oder Chlor

- 5 -  
M

2715864

bedeuten, wobei nicht alle Sulfonsäuregruppen in der Molekül in freier Form vorliegen dürfen sowie Mischungen solcher Verbindungen.

Wässrige Aufschlammungen von Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise durch Mischen des nassen Presskuchens einer Verbindung der Formel (I) mit einem Dispergiermittel hergestellt. Sie können aber auch hergestellt werden, indem man Verbindungen der Formel (I) in trockener Form mit einem Dispergiermittel und Wasser vermischt.

Die Aufschlammung kann gegebenenfalls mit einem Elektrolyt vermischt werden, um einen pH von mindestens 6,8 zu erreichen.

Das Dispergiermittel kann ein anionisches, kationisches oder nonionisches oberflächenaktives Mittel sein. Beispiele geeigneter Dispergiermittel sind die folgenden:

- Das Natriumsalz des Kondensationsproduktes von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd;
- Das Kondensationsprodukt von Caprylwax und Aethylenoxyd;
- Eine Mischung von Cyclohexanol und Stearinsäureamid;
- Das Natriumsalz eines sulfonierten Oeles;
- Bis-(2-hydroxyäthyl)-talg-aminoxyd;
- Monofettsäure- oder Harzsäureester von Polyoxyäthylenglykolen;
- Amphotere N-Kocos- $\alpha$ -aminobuttersäure;
- Ein Polymerisat aus gemischten Propylen/Aethylenoxyden;
- Ein organisches kristallines wasserlösliches Wachs oder das Natriumhalbsalz;
- Nicht-ionische langkettige Polyoxyäthylenthetherkondensate.

709843/0834

Die Menge an Dispergiermittel, das zu dem feuchten Filterkuchen gegeben wird, beträgt zweckmässig 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der resultierenden Aufschlammung.

Gewünschtenfalls kann auch ein Geliermittel zur Aufschlammung gegeben werden. Beispiele für Geliermittel sind Carboxyvinylpolymerisate, hoch-aufbereitetes Magnesiumsilikat, Magnesiummontmorillonit, feinteilige reine Kieselsäure und Celluloseäther. Die Menge an Geliermittel, die zugegeben wird, kann variieren, sie liegt normalerweise im Bereich von 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des feuchten Filterkuchens.

Der Elektrolyt kann ein organisches oder anorganisches Ammoniumsalz, ein Alkalimetall wie Natrium oder Kalium, ein Erdalkalimetall wie Calcium, Barium oder Strontium oder Magnesium oder Zink sein. Das anionische Radikal kann z.B. ein Chlorid, Sulfat, Phosphat, Pyrophosphat, saures Phosphat, Carbonat, Borat, Hydroxyd, Citrat, Tartrat oder Phthalat sein. Beispiele solcher Elektrolyten sind Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, saures Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Tetranatriumpyrophosphat, Trinatriumcitrat, Natriumtetraborat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd.

Erfindungsgemäss verwendbare Aufschlammungen können auch organische Streckungsmittel wie Harnstoff, Zucker oder Dextrine enthalten.

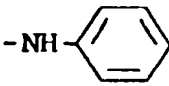
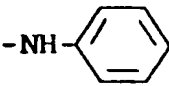
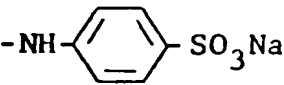
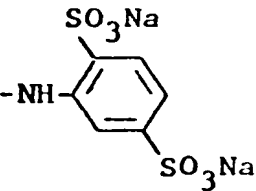
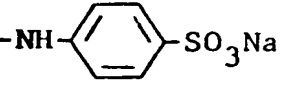
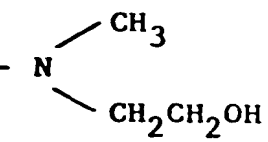
Der Elektrolyt kann ein neutrales Salz sein, welches entweder allein oder zusammen mit einem Alkali und/oder einer

Puffersubstanz verwendet wird oder ein Alkali, welches allein verwendet wird, vorausgesetzt, dass die Endaufschlammung einen pH von mindestens 6,8 aufweist. Die Menge an Elektrolyt kann 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufschlammung betragen. Die Zugabe des Elektrolytes kann notwendig sein, um die Aufschlammung unter entsprechender Erhöhung der Viskosität zu stabilisieren.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden und sie werden in der Regel als deren Alkalimetallsalze isoliert. Das Alkalimetallsalz kann gewünschtenfalls angesäuert werden, um das saure Salz zu bilden und die daraus resultierende Aufschlammung kann mit einem Dispergiermittel und Elektrolyt versetzt werden, wobei in diesem Fall aber ein Alkali zugegeben werden muss, um den pH Wert auf ein Minimum von 6,8 einzustellen.

Verbindungen der Formel (I), worin X und Y die in der nachstehenden Tabelle I angegebene Bedeutung haben sowie Mischungen solcher Verbindungen sind für das erfindungsgemäße Verfahren von besonderem Interesse.

TABELLE I

Verbindung No.	X	Y
A		$-N(CH_2CH_2OH)_2$
B		$-OCH_3$
C		$-N(CH_2CH_2OH)_2$
D		$-N(CH_2CH_3)_2$
E		$-N(CH_2CH_3)_2$
F		$-Cl$

Bei den Verbindungen C, D und E können beide, bei den Verbindungen A, B und F dagegen nur ein M der  $-SO_3M$  Gruppen des Stilbenteiles Wasserstoff bedeuten.

709843/0834

Für das erfindungsgemässe Verfahren sind auch Mischungen von Verbindungen der Formel (I) von Interesse, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift Nr. 1 240 020 beschrieben sind.

Das erfindungsgemässe optische Aufhellen von Papier kann durch Massefärbung, Oberflächenstrich oder nach dem Leimpress-Verfahren erfolgen.

Die Verbindungen A, B und C eignen sich besonders für die Massefärbung und die Verbindungen C, D und E für Pigmentstreichmassen und Leimpresseflotten.

In der Massefärbung kann die Aufschlammung unverdünnt oder verdünnt der Papiermasse zu jeder Stufe der Papierherstellung zugegeben werden.

Die Verbindung A wird vorzugsweise in einem alaunfreien System verwendet. Liegt aber ein Harzleim-Alaun-System vor, dann wird die Verbindung A vorzugsweise vor dem Alaun zugegeben. Die Verbindungen A, B und C können für alle nach üblichen Methoden geleimten sowie für ungeleimte Papiere wie z.B. Seidenpapier verwendet werden.

Die Aufschlämmungen werden vorzugsweise bei einem pH-Wert von 4,3 bis 9,0 oder höher angewendet. Die Verbindung B ist pH- und Alaunbeständig und ist effektivvoll sogar bei pH-Werten bis zu 3,8.

Die Aufschlämmungen werden in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Papiers, verwendet.



Andere übliche, in der Massgefärbung verwendbaren Zusatzstoffe, wie Tonerde, Kreide,  $\text{TiO}_2$ , Stärke und nassfeste Harze können in den üblichen Mengen von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der unbehandelten Fasern, zugegeben.

Beim Oberflächenstrich kann die Aufschlammung dem Zwischenstrich bei Zimmertemperatur unverdünnt oder verdünnt zugegeben werden. Die Aufschlammung kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt bei der Herstellung des Zwischenstriches in Mengen von 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Streichmasse, zugegeben werden.

Die Aufschlammung kann in jeder konventionellen Flotte für die Leimpresse und Oberflächenleimung verwendet werden und kann portionenweise oder kontinuierlich zugegeben werden. Die Menge beträgt in der Regel 1 bis 50 g pro Liter Flotte.

Die für das erfindungsgemäße Aufhellen von Papier verwendbaren Aufschlämmungen stellen stabile Suspensionen dar, besonders wenn sie aus den, bei der Herstellung der Verbindungen der Formel (I) erhaltenen feuchten Presskuchen hergestellt werden. Sie besitzen den Vorteil, dass sie bei Temperaturen bis zu  $-5^\circ\text{C}$  nicht erstarren und dass sie nach einer solchen Abkühlung leicht wieder hergestellt werden können. Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung von Aufschlämmungen, die für das erfindungsgemäße Aufhellen von Papier verwendet werden können.

709843/0834

Herstellungsbeispiele

Beispiel A

Die das Tetranatriumsalz der 4,4'-Bis-[4''-(4-sulfo-phenylamino)-6''-diäthanolamino-s-triazin-(2'')-ylamino]-stilben-2,2'-disulfonsäure (Verbindung C) enthaltende Reaktionsmasse wird mit Chlorwasserstoffsäure auf pH 3,0 eingestellt und das ausgefallene saure Natriumsalz abfiltriert. Der feuchte Filterkuchen enthaltend 45 Gew.-% der Verbindung A wird in einer 1 Gew.-%igen Lösung des im Handel unter dem Namen Belloid TD<sup>®</sup> befindlichen Natriumsalzes des Kondensationsproduktes von Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure und 2 Gew.-% Natriumchlorid suspendiert.

Die erhaltene wässrige Suspension wird dann mit Natronlauge bis zum pH 7,0 neutralisiert und anschliessend mit 4,5 Gew.-% Natriumcitrat-dihydrat versetzt.

Die erhaltene Aufschlämmung wird mit Wasser bis zu einem Gehalt von 30 Gew.-% der Verbindung A verdünnt und mit einer geeigneten Mischvorrichtung homogenisiert.

Beispiel B

Man arbeitet wie in Beispiel A beschrieben, jedoch unter Verwendung von 2 Gew.-% wasserfreien Natriumcarbonates anstelle des Natriumcitrat-dihydrates. Man erhält eine ähnliche Aufschlämmung der Verbindung C.

709843/0834

- 22 -  
N  
2715864

### Beispiel C

Man arbeitet wie in Beispiel A beschrieben, jedoch unter Verwendung von 2 Gew.-% einer 46 Gew.-%igen wässrigen Natriumhydroxyd-Lösung anstelle des Natriumcitrat-dihydrates. Man erhält eine ähnliche Aufschlammung der Verbindung C.

### Beispiel D

Man arbeitet wie in Beispiel C beschrieben, jedoch unter Verwendung von 0,5 Gew.-% des im Handel unter dem Namen Irgament Mighty<sup>®</sup> befindlichen Natriumsalzes des Kondensationsproduktes von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, anstelle des unter dem Namen Belloid TD<sup>®</sup> verkauften Produktes. Man erhält eine ähnliche Aufschlammung der Verbindung C.

### Beispiel E

Der nasse Filterkuchen des Dinatriumsalzes der 4,4'-Bis-[4-anilino-6-(dihydroxyäthylamino)-s-triazin-(2)-ylamino]-stilben-2,2'-disulfonsäure (Verbindung A) enthaltend 45 Gew.-% aktiver Substanz wird einer wässrigen Lösung von 1 Gew.-% des im Handel unter dem Namen Belloid TD<sup>®</sup> befindlichen Natriumsalzes des Kondensationsproduktes von Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure und 3 Gew.-% des Tetranatriumsalzes der Aethylendiamin-tetraessigsäure zugegeben. Die erhaltene Masse wird mit Wasser zu einer Aufschlammung mit 25 Gew.-% der Verbindung A verdünnt.

709843/0834

#### Beispiel F

Man arbeitet wie in Beispiel E beschrieben, jedoch unter zusätzlicher Zugabe von 5 Gew.-% Harnstoff. Man erhält eine ähnliche Aufschlammung der Verbindung A.

#### Beispiel G

Man arbeitet wie in Beispiel E beschrieben, jedoch neutralisiert man den Filterkuchen mit Natriumhydroxydlösung bis pH 9,0 vor der Zugabe von 3 Gew.-% einer 45gew.-%igen Lösung des Tetranatriumsalzes der Aethylendiamintetraessigsäure. Man erhält eine Aufschlammung der Verbindung A, die anschliessend mit Wasser zu einer solchen mit 28 Gew.-% der Verbindung A verdünnt wird.

#### Beispiel H

Man arbeitet wie in Beispiel G beschrieben, jedoch mit einer zusätzlichen Zugabe von 5 Gew.-% Harnstoff. Man erhält eine ähnliche Aufschlammung der Verbindung A.

#### Beispiel I

Der feuchte Filterkuchen des Dinatriumsalzes der 4,4'-Bis-(4"-anilino-6"-methoxy-s-triazin-2"-ylamino)-stilben-2,2'-disulfonsäure (Verbindung B) mit 30 Gew.-% aktiver Substanz, wird eine wässrige Lösung zugegeben, die 0,5 Gew.-% des im Handel unter dem Namen Belloid TD<sup>®</sup> befindlichen Kondensationsproduktes von Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure enthält. Durch Zugabe von Wasser wird eine Aufschlammung berei-

tet, die 17 Gew.-% Verbindung B enthält. Die erhaltene Aufschlammung wird anschliessend in einer geeigneten Mischvorrichtung homogenisiert.

#### Beispiel J

Man verfährt wie in Beispiel I beschrieben, jedoch unter Zugabe von zusätzlichen 7 Gew.-% Harnstoff. Man erhält eine ähnliche Aufschlammung der Verbindung B.

#### Beispiel K

Der feuchte Filterkuchen des Hexanatriumsalzes der 4,4'-Bis-[4''-(2,5-disulfophenylamino)-6''-diäthylamino-s-triazin-(2'')-ylamino]-stilben-2,2'-disulfonsäure (Verbindung D) mit 30 Gew.-% aktiver Substanz, wird eine wässrige Lösung zugegeben, die 0,5 Gew.-% des im Handel unter dem Namen Belloid TD<sup>®</sup> befindlichen Natriumsalzes des Kondensationsproduktes von Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure enthält und das Ganze wird mit Wasser zu einer Aufschlammung mit 21,25 Gew.-% der Verbindung D verdünnt. Die erhaltene Aufschlammung wird anschliessend mit einer geeigneten Mischvorrichtung homogenisiert.

#### Beispiel L

Der feuchte Filterkuchen des Tetranatriumsalzes der 4,4'-Bis-[4''-(4-sulfophenylamino)-6''-diäthylamino-s-triazin-(2'')-ylamino]-stilben-2,2'-disulfonsäure (Verbindung E) mit 45 Gew.-% aktiver Substanz, wird eine wässrige Lösung zugegeben, die 0,5 Gew.-% des im Handel unter dem Namen Belloid TD<sup>®</sup>

befindlichen Natriumsalzes des Kondensationsproduktes von Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure enthält. Das Ganze wird mit Wasser zu einer Aufschlammung mit 15,5 Gew.-% Verbindung E verdünnt. Die erhaltene Aufschlammung wird anschliessend mit einer geeigneten Mischvorrichtung homogenisiert.

#### Beispiel M

Man verfährt wie in Beispiel L beschrieben, jedoch unter Zugabe von zusätzlichen 2 Gew.-% des Tetranatriumsalzes der Aethylendiaminotetraessigsäure. Man erhält eine ähnliche Aufschlammung der Verbindung E.

#### Beispiel N

Man verfährt wie in Beispiel M beschrieben, jedoch unter Verwendung von 0,15 Gew.-% des im Handel unter dem Namen Irgament Mighty<sup>®</sup> befindlichen anstelle des unter dem Namen Belloid TD<sup>®</sup> bekannten Produktes. Man erhält eine ähnliche Aufschlammung der Verbindung E.

Aehnliche Aufschlammungen, wie jene der Beispiele A bis N, werden auch erhalten, wenn man anstelle des Natriumsalzes des Kondensationsproduktes von Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure ein der folgenden Dispergiermittel verwendet:

- Das Kondensationsprodukt von Caprylwax und Aethylenoxyd,
- Eine Mischung von Cyclohexanol und Stearinsäureamid,
- Das Natriumsalz eines sulfonierten Oeles,
- Bis-(2-hydroxyäthyl)-talg-aminoxid,

- Mono-fettsäure- oder Harzsäureester von Polyoxy-  
äthylenglykolen,
- Amphotere N-Kokos- $\alpha$ -aminobuttersäure,
- Ein Polymerisat aus gemischten Propylen/Aethylen-  
oxyden
- sowie Mischungen solcher Dispergiermittel.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile und Prozente sind, wenn nicht anders vermerkt, auf das Gewicht bezogen.

709843/0834

Beispiel 1

125 Teile einer wässrigen Masse von gebleichtem Papierzellstoff enthaltend 25 Teile luftgetrockneter Fasern werden mit 1500 Volumteilen Wasser verdünnt. Die erhaltene Masse hat einen pH-Wert von 6,5. 1,25 Volumteile einer 10%igen wässrigen Aluminiumsulfatlösung ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) werden der Suspension zugegeben, um den pH-Wert auf 4,6 einzustellen. 0,1 Teile einer Aufschlammung der Verbindung C, hergestellt gemäss Beispiel A, werden anschliessend dieser Suspension zugegeben. Das Ganze wird geleimt mit 5 Volumteilen einer 5%igen wässrigen Harzleimlösung (T size 22 ex Hercules Powder Co. Ltd.) und 3,75 Volumteile einer 10%igen wässrigen Aluminiumsulfatlösung. Die erhaltene Suspension wird anschliessend mit Wasser so verdünnt, dass die 25 Teile luftgetrockneter Fasern in einem Total von 5000 Volumteilen Wasser suspendiert sind.

Handgemachte, gepresste und getrocknete Blätter von Büttenpapier zeigen einen hohen Weissaspekt.

Beispiel 2

Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 0,25 Teilen einer Aufschlammung der Verbindung B, hergestellt gemäss Beispiel I anstelle der Aufschlammung der Verbindung C, erhält man Papierblätter mit ebenfalls hohem Weissaspekt.

709843/0834



### Beispiel 3

Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne vorherige Zugabe des Aluminiumsulfates, aber unter Verwendung von 0,1 Teilen der Aufschlämmung der Verbindung A, hergestellt gemäss Beispiel E anstelle der Aufschlämmung der Verbindung C, so erhält man Papierblätter mit ebenfalls einem hohen Weissaspekt.

### Beispiel 4

Durch Kochen von 50 Teilen trockener Stärke in 750 Volumteilen Wasser unter Zugabe von 25 Volumteilen von 10%-igem Calgon S<sup>®</sup> und 500 Teilen Tonerde unter ständigem Rühren stellt man einen Zwischenleim her. Zu der auf 60°C abgekühlten Mischung werden 100 Teile eines synthetischen Latex-Bindemittels zugegeben. Das Ganze wird bis zur Homogenität gerührt und mit 10 Teilen der Aufschlämmung der Verbindung D, hergestellt gemäss Beispiel K, versetzt und weiter gemischt. Die erhaltene Streichmasse wird auf Papier nach bekannten Methoden aufgetragen und man erhält nach dem Trocknen ein stark weisses Papier.

### Beispiel 5

Verfährt man wie in Beispiel 4 beschrieben, jedoch unter Zugabe von 10 Teilen einer Aufschlämmung der Verbindung E, hergestellt gemäss Beispiel L anstelle der Aufschlämmung der Verbindung D, erhält man ein Papier mit einem ähnlichen Weissaspekt.

709843/0834

Beispiel 6

Verfährt man wie in Beispiel 4 beschrieben, jedoch unter Zugabe der Aufschlammung der Verbindung D zur Stärke anstelle zur Endmischung, so erhält man ein Papier mit einem ähnlichen Weissaspekt.

Beispiel 7

Durch Zugabe unter ständigem Rühren von 4,25 Teilen Vinapol 1640<sup>®</sup> zu 500 Teilen Tonerde und 500 Teilen Wasser stellt man einen Zwischenleim her. Dem Ganzen gibt man 3,2 Teile Cellufix FF20<sup>®</sup> zu und mischt bis zur Homogenität. Anschliessend werden 160 Teile eines synthetischen Latex-Bindemittels addiert, bis zur vollständigen Mischung gerührt und den pH auf 8,0 bis 9,0 eingestellt. 8 Teile der Aufschlammung der Verbindung D, hergestellt gemäss Beispiel K, werden der Masse zugegeben. Die erhaltene Streichmasse wird nach bekannten Methoden auf Papier aufgetragen und man erhält nach der Trocknung ein Papier mit einem hohen Weissaspekt.

Beispiel 8

Verfährt man wie in Beispiel 7 beschrieben, jedoch unter Zugabe von 8 Teilen einer Aufschlammung der Verbindung E, hergestellt gemäss Beispiel L anstelle der Aufschlammung der Verbindung D, erhält man ein ähnliches weisses Papier.

Beispiel 9

Zu einem Stärke-Streichpressebad, enthaltend 8% Stärke (Viskosol 220<sup>®</sup>), werden 1% einer Aufschlammung der Verbindung D zugegeben. Die erhaltene Streichmasse wird auf dem Papier nach dem Klotzverfahren aufgetragen und man erhält ein Papier mit einem sehr weissen Aspekt.

Beispiel 10

Verfährt man gemäss Beispiel 9, jedoch unter Zugabe von 0,5% einer Aufschlammung der Verbindung E zum Stärke-Streichpressebad, so erhält man nach der Trocknung ein Papier mit einem hohen weissen Aspekt.

Beispiel 11

Zu einem Oberflächenleimungsbad enthaltend 7% Gelatin werden 1% einer Aufschlammung der Verbindung D zugegeben. Die erhaltene Streichmasse wird auf dem Papier nach dem Klotzverfahren aufgetragen und man erhält nach der Trocknung ein Papier mit einem hohen weissen Effekt.

Beispiel 12

Verfährt man wie in Beispiel 11 beschrieben, jedoch unter Zugabe von 0,5% einer Aufschlammung der Verbindung E zum Oberflächenleimungsbad, so erhält man nach der Trocknung ein Papier mit einem hohen weissen Aspekt.

709843/0834

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**